1. Drehungsvermögen und Absorption isosterer Molekel

2. Magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan, Pyrrol und Benzol

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Peter Preiswerk
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0108

1. Drehungsvermögen und Absorption isosterer Molekel

2. Magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan, Pyrrol und Benzol

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Peter Preiswerk

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Zickendraht.

Basel, den 21. November 1933.

Prof. Dr. M. Reinhard
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, VII. Jahrgang, Nr. 2, 1934.

1. Drehungsvermögen und Absorption isosterer Molekel. 2. Magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan, Pyrrol und Benzol

von **Peter Preiswerk** (Basel).

I. Apparatur.

Zur Messung der Rotationsdispersion stand mir der Polarisationsapparat für Ultraviolett von A. HAGENBACH[1]) zur Verfügung. Dieser Apparat ist nach dem von A. COTTON und R. DESCAMPS[2]) angegebenen Prinzip ohne Halbschatten konstruiert. Der Analysator dreht sich zugleich mit dem Spektralapparat mit konstanter Geschwindigkeit um einen willkürlich einstellbaren Winkel. Die den verschiedenen Winkelstellungen des Analysators entsprechenden Intensitäten des spektral zerlegten Lichtes werden so längs einer Linie, für die verschiedenen Wellenlängen der benützten Lichtquelle nebeneinander, auf einem photographischen Film registriert. Die maximalen Auslöschungsstellen (Schwärzungsminima) der einzelnen Linien werden durch Photometrierung längs der Linien bestimmt, und durch Messung der Abstände von Eichmarken werden die den Auslöschungsminima entsprechenden Stellungen des Analysators ermittelt. Eine eingehende Beschreibung von Apparatur und Messverfahren befindet sich in den Arbeiten von A. HAGENBACH[1]) und E. MIESCHER[3]).

In dieser letzteren Arbeit ist auch der maximale Fehler bei der Bestimmung eines Drehwinkels nach dieser Methode aus zwei Aufnahmen, Drehungs- und Nullpunktsaufnahme, abgeschätzt. Der von der Bestimmung des Schwärzungsminimums

[1]) A. HAGENBACH, Helv. Phys. Acta **3**, 168, 1930.
[2]) A. COTTON und R. DESCAMPS, C. R. **182**, 22, 1926.
[3]) E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **4**, 398, 1931.

herrührende Fehler im Winkelwert ist klein gegenüber der Ablesegenauigkeit am Analysatorteilkreis. Zur Steigerung der Genauigkeit wurde daher der Teilkreis mit $^1/_{20}{}^0$ Ablesegenauigkeit durch einen neuen, im hiesigen Institut hergestellten, mit einer Ablesegenauigkeit von $^1/_{100}{}^0$ ersetzt. Dadurch verringert sich der maximale Fehler in der Drehwinkelbestimmung auf $^3/_{100}{}^0$. Die bei den Messungen der natürlichen Drehung gefundenen Abweichungen verschiedener, voneinander unabhängiger Aufnahmen waren durchwegs kleiner als dieser Wert, sie betrugen maximal $^2/_{100}{}^0$.

II. Natürliche Drehung und Absorption von isosteren Molekeln.

1. Einleitung.

Eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten über die natürliche Drehung bekannten Tatsachen und Theorien findet sich bei W. Kuhn und K. Freudenberg[1]). An einige Punkte sei hier kurz erinnert.

Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes ist darauf zurückzuführen, dass die rechts- und linkszirkularschwingenden Komponenten des linearpolarisierten Strahls verschieden stark mit der optisch aktiven Molekel in Wechselwirkung treten und gegeneinander eine Phasenverschiebung erleiden. Ihre Grösse ist, wie bei jeder solchen Wechselwirkung, durch die Resonanzstellen, in denen bei der optisch aktiven Molekel die beiden Komponenten verschieden stark absorbiert werden (Zirkulardichroismus), bestimmt. Es lässt sich daher die Drehung für eine bestimmte Wellenlänge als zusammengesetzt aus Drehungsbeiträgen auffassen, die von den einzelnen Absorptionsbanden herrühren. Zur quantitativen Charakterisierung einer solchen Absorptionsbande ist neben ihrer Lage ν_i und Stärke f_i als Grösse, die ihre Anisotropie ausdrückt, der Anisotropiefaktor g_i eingeführt worden, der als relativer Unterschied der Absorptionskoeffizienten der beiden Lichtkomponenten definiert wird,

$$g = \frac{\varkappa_l - \varkappa_r}{\frac{1}{2}(\varkappa_l + \varkappa_r)} .$$

Den quantitativen Zusammenhang zwischen Drehung und Zirkulardichroismus hat W. Kuhn[2]) durch Weiterbildung der klassischen Dispersionstheorie berechnet. Damit optische Aktivität

[1]) W. Kuhn und K. Freudenberg: Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Leipzig 1932.

[2]) l. c., s. a. M. Born: Optik, S. 527, Verlag Springer 1933.

auftritt, ist notwendig, dass in der Molekel mindestens ein Paar von Oszillatoren vorhanden ist, die verschiedene Eigenfrequenzen besitzen und miteinander in einem Abstand (Hebelarm) gekoppelt sind, der gegen die Wellenlänge des Lichts nicht verschwindend klein ist. Der Anisotropiefaktor ist danach modellmässig ein Mass für die minimale Grösse des Hebelarmes[1]). Er lässt sich direkt durch Messung des Zirkulardichroismus bestimmen oder in vielen Fällen durch Analyse aus der Rotationsdispersion gewinnen, die innerhalb von anisotropen Banden zu beiden Seiten des Bandenschwerpunktes einen Wendepunkt (Anomalie) aufweist.

Die Beziehungen zwischen Drehvermögen und Struktur, die im Gebiet des Sichtbaren durch verschiedene Autoren in umfangreichen Untersuchungen eine Bearbeitung erfahren haben[2]), sind in den letzten Jahren durch die Ausdehnung der Messungen auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums insbesonders durch W. Kuhn, K. Freudenberg und Mitarbeitern[3]) erfolgreich untersucht worden. Die Zusammenhänge zwischen Struktur und Drehung sind dadurch gegeben, dass jede Gruppe und Bindungsart eine Anzahl von Eigenfrequenzen in die Molekel hineinträgt, die in erster Näherung eine gewisse Individualität beibehalten und dadurch oft eine Zuordnung von einer Bande zu einer Gruppe möglich ist. Ihr Beitrag zur Drehung entsteht daraus, dass durch Kopplung mit den anderen Gruppen deren Banden anisotrop werden können, oder dass ihren Banden durch die anderen Gruppen eine Anisotropie aufgeprägt wird. Da sich diese Kopplungskräfte einstweilen auch nicht grössenordnungsmässig berechnen lassen, sind systematische Untersuchungen, die bestimmte Variationen vornehmen, interessant.

2. *Untersuchte Stoffe.*

In der vorliegenden Arbeit werden die Gruppen —OH, —CH_3, —Cl als Substituenten in optisch aktiven Molekeln verglichen. Diese Gruppen sind nach dem Hydridverschiebungssatz von Grimm[4]) einander ähnlich. Die Ähnlichkeit, die einer ähnlichen Ausbildung der äusseren Elektronenhülle entspricht, erstreckt sich auf diejenigen physikalischen Eigenschaften, die im wesent-

[1]) W. Kuhn und K. Bein, ZS. f. phys. Chem. (B) *22*, 406, 1933.

[2]) General Discussion on Optical Rotatory Power, Trans. Faraday Soc., **10**, 14—138, 1914, **26**, 265—461, 1930. S. a. H. Rupe und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta, **440**, 215, 1924; **442**, 61, 1925.

[3]) loc. cit.

[4]) H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925. Handbuch d. Physik (Springer) **24**, 519, 1927.

lichen von Grössen- und nicht von Symmetrieverhältnissen abhängig sind.

Ein Vergleich dieser Gruppen, in Bezug auf die Drehung, kann in der Weise durchgeführt werden, dass die Wirkung dieser Gruppen mit einem gleichbleibenden Rest auf eine im Drehmessungsgebiet liegende Bande, deren Lage, Stärke und Anisotropie untersucht wird. Die Gruppen selbst besitzen im Drehmessungsgebiet keine Absorptionsbande.

Zum Vergleich wurden die Stoffe:

Benzoin	$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$
Methyldesoxybenzoin . . .	$C_6H_5CH(CH_3)COC_6H_5$
und Desylchlorid	$C_6H_5CH(Cl)COC_6H_5$

gewählt. Sie besitzen eine fast vollständig isolierte Bande, deren Anisotropie sich bestimmen lässt.

Die Herstellung dieser Stoffe verdanke ich Herrn Prof. H. Erlenmeyer.

3. *Absorptionsmessung.*

a) Methode.

Die Absorptionsspektra von Methyldesoxybenzoin und Desylchlorid in Hexanlösung wurden nach der Sektormethode[1]) mit Sektor und Spektrograph von Hilger aufgenommen. Die Länge des Spektrums war 16 cm für das Gebiet von 4000—2100 ÅE. Als Lichtquelle wurde ein kondensierter Funke zwischen Fe—Cd-Elektroden benützt. Für die verwendeten Agfa-Isochrom-Platten wurde der Schwarzschild'sche Exponent durch Aufnahme des Absorptionsspektrums einer Normalsubstanz (K_2CrO_4 in 0,5 normal KOH)[2]) zu 1 ($\pm$ 0,05) bestimmt.

b) Resultate.

In Tabelle 1 und 2 sind einige der gemessenen molekularen Extinktionskoeffizienten ε angegeben. ε ist definiert durch die Beziehung $I = I_0\, 10^{-\varepsilon c d}$, worin I_0 die Intensität des in die Schicht des absorbierenden Mediums eintretenden Lichtes, I die des austretenden bedeutet und die Konzentration c in Mol/Liter, die Schichtdicke d in cm ausgedrückt wird.

Das Beer'sche Verdünnungsgesetz erwies sich für die Konzentrationen $c = 1{,}00\ 10^{-2}$ bis $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ molar innerhalb der Fehlergrenzen als erfüllt.

[1]) Vgl. z. B. V. Hardung, Helv. Phys. Acta **1**, 474, 1928.

[2]) G. Rössler, Chem. Ber. **59**, 2606, 1926.

Die Extinktionskurven sind in Fig. 1 eingezeichnet, neben deren von Methyldesoxybenzoin (Kurve 1) und Desylchlorid (Kurve 2) die von A. CASTILLE[1]) gemessene des Benzoins (Kurve 3). Einige Benzoinwerte wurden nachgemessen und übereinstimmend gefunden.

Der Vergleich der drei Kurven zeigt einen im grossen annähernd gleichen Verlauf. Eine erste Bande liegt zwischen 3600 und 3000 ÅE. Sie ist nach A. CASTILLE[1]) der CO-Gruppe zuzu-

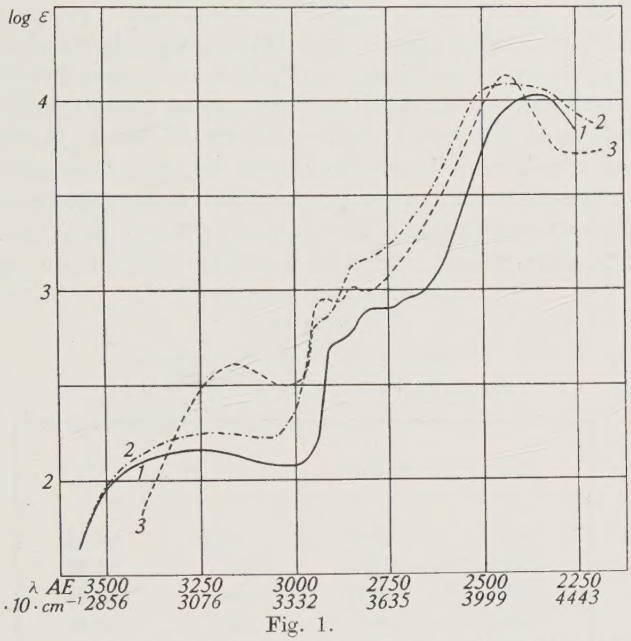


Fig. 1.

Extinktion von 1 = Methyldesoxybenzoin. 2 = Desylchlorid. 3 = Benzoin.

ordnen. Das Gebiet zwischen 3000 und 2650 ÅE enthält zwei Bandenmaxima, die Bande zwischen 2650 und 2200 ÅE findet sich bei allen Molekeln mit zwei Benzolringen. Das Benzoin, dessen OH-Gruppe die stärkste Polarität aufweist, hat die ausgeprägtesten Banden, die Banden der zwei anderen Stoffe sind breiter und verwaschener, insbesondere beim Desylchlorid. Der für die Drehung im Sichtbaren, die im wesentlichen durch die im nahen Ultraviolett liegenden Banden bestimmt wird, wichtigste Unterschied besteht darin, dass die erste Bande beim Benzoin an Stärke nahezu verdoppelt ist gegenüber Methyldesoxybenzoin und Desylchlorid und dass sie eine geringere Halbwertsbreite aufweist.

[1]) A. CASTILLE, Bull. de Belg. **12**, 498, 1926.

4. Drehungsmessung.

Da die Spaltung des Racemats von Desylchlorid nicht gelang, konnte nur das Drehungsvermögen von (+)-Benzoin und (+)-Methyldesoxybenzoin gemessen werden. Als Lösungsmittel diente „optisch reines" Hexan von der Firma Siegfried in Zofingen.

a) Methode.

Als Lichtquelle wurde eine Quarzquecksilberlampe benützt. Die Expositionszeit variierte je nach Aufnahme zwischen 50 Minuten und 4 Stunden. Der Analysator, dessen Schwenkungswinkel auf 14° eingestellt war, führte über diese Zeiten 10 bis 60 Schwenkungen aus. Der Spalt war 1 mm lang und 0,1 mm breit eingestellt.

Zur Ausnützung der vollen Lichtstärke der Apparatur wurde ein Polarisationsrohr mit einer lichten Weite von 2,5 cm verwendet, die Länge betrug 5,14 cm. Die Verschlussplatten aus amorphem

Tabelle 1.

Extinktion von Methyldesoxybenzoin.

(Hexanlösung $c = 1{,}15\ 10^{-2}$ bis $5{,}74\ 10^{-5}$)

λ AE	$1/\lambda$ 10 cm^{-1}	ε	log ε
3572	2799	43,6	1,64
3490	2865	97	1,99
3408	2933	122	2,09
3250	3067	145	2,16
3100	3225	122	2,09
2971	3365	122	2,09
2939	3402	166	2,22
2912	3433	488	2,69
2863	3492	559	2,75
2834	3528	697	2,84
2713	3685	905	2,96
2694	3711	905	2,96
2671	3743	905	2,96
2551	3919	2780	3,45
2518	3970	4180	3,62
2481	4029	6970	3,84
2340	4272	10700	4,03
2252	4439	6970	3,84
2208	4528	4180	3,62

Quarz, die frei von Inhomogenitäten sein müssen, wurden unter dem Handelsnamen „Silucid" von der Firma Heraeus bezogen. Sie wurden mit Wasserglas aufgekittet.

Die Drehwinkel wurden gegen Nullpunktsaufnahmen mit dem, mit dem Lösungsmittel gefüllten, Rohr bestimmt. Der Drehungsverlauf, der bis durch die erste Absorptionsbande gemessen werden konnte, wurde bestimmt aus Aufnahmen mit zwei verschiedenen Konzentrationen. Im lichtdurchlässigen Gebiet richtete sie sich nach der zur Verfügung stehenden Stoffmenge und nach der Löslichkeit. Beim Benzoin, dessen Löslichkeit in Hexan gegenüber Methyldesoxybenzoin geringer ist, wurde für die Drehungsmessung im durchlässigen Gebiet eine Schichtdicke von 20 cm genommen. Für das Absorptionsgebiet wurde die Konzentration so gewählt, dass die Expositionszeit nicht allzu ausgedehnt werden musste. Ein Einfluss der Konzentration auf die Drehung machte sich nicht bemerkbar, die Werte der verschiedenen Aufnahmen schliessen sich innerhalb der Fehlergrenze einander gut an.

Tabelle 2.

Extinktion von Desylchlorid.

(Hexanlösung $c = 2{,}19\,10^{-3}$ bis $1{,}44\,10^{-5}$)

λ AE	$1/\lambda$ $10\ cm^{-1}$	ε	$\log\ \varepsilon$
3570	2800	46,0	1,66
3399	2941	138	2,14
3324	3008	161	2,21
3058	3269	161	2,21
3029	3305	173	2,24
3000	3332	231	2,36
2983	3351	346	2,54
2929	3413	692	2,84
2886	3464	925	2,97
2855	3502	1250	3,10
2784	3591	1520	3,18
2693	3712	2220	3,35
2696	3851	4860	3,69
2551	3919	7620	3,88
2515	3975	10300	4,02
2500	3999	11100	4,05
2420	4133	11800	4,08
2333	4285	11100	4,05
2320	4309	10300	4,04
2212	4519	7620	3,88

Tabelle 3.

Drehungsvermögen von (+)-Benzoin.
in Hexanlösung, Temperatur 19° Celsius.

$\lambda_{ÅE}$	*Aufnahme 1.* d' 2,0 dm c' 0,0732 Exp. Zt. 2h 30′ α_1	*Aufnahme 2.* d' 0,514 c' 0,0023 Exp. Zt. 3h 30′ α_2	*Aufnahme 3.* d' 0,0514 c' 0,0023 Exp. Zt. 3h 45′ α_3	$[M]$
5893	0,18	—	—	260
5461	0,18	—	—	276
4359	0,59	—	—	855
4078	0,79	—	—	1142
4047	0,81	—	—	1171
3655	1,82	0,02	0,01	2640
3342	—	0,05	0,04	80.10^2
3132	—	− 0,03	− 0,03	− 54
3126	—	− 0,04	− 0,04	− 71
3023	—	− 0,08	− 0,08	142
2968	—	− 0,09	− 0,09	160

Tabelle 4.

Drehungsvermögen von (+)-Methyldesoxybenzoin
in Hexanlösung, Temperatur 19° Celcius.

$\lambda_{ÅE}$	*Aufnahme 1.* d' 0,514 dm c' 0,4574 Exp. Zt. 50′ α_1	*Aufnahme 2.* d' 0,514 c' 0,0114 Exp. Zt. 2h 40′ α_2	*Aufnahme 3.* d' 0,0514 c' 0,0114 Exp. Zt. 4 h α_3	$[M]$
5893	0,54		—	482
5769	0,55	—	—	491
5461	0,70		—	626
4359	1,57	—	—	1403
4078	2,16	0,05		1930
4047	2,27	0,06		2030
3901	2,91	0,07	0,07	2600
3655	—	0,13	0,13	46.10^2
3342	—	0,05	0,04	16
3132		− 0,15	0,14	52
3126	—	− 0,17	− 0,16	− 59
3023	—	− 0,19	− 0,21	− 70
2968	—	− 0,20	0,22	− 75
2925			− 0,21	− 75

Im Absorptionsgebiet wurden die Drehwerte aus zwei unabhängigen Aufnahmen gewonnen. Die gemessenen Drehwinkel sind, der geringen Konzentration entsprechend, mit der gearbeitet werden musste, klein. Die Genauigkeit für die Werte in der Nähe der Drehungsmaxima erreicht immerhin 10%.

Für die *D*-Linie wurde die Drehung okular mit einem Halbschattenpolarisationsapparat von Schmidt & Haensch gemessen.

b) Messresultate.

Die gemessenen Drehwinkel α in Grad und die daraus bestimmte molekulare Drehung $[M]$ sind in den Tabellen 3 und 4

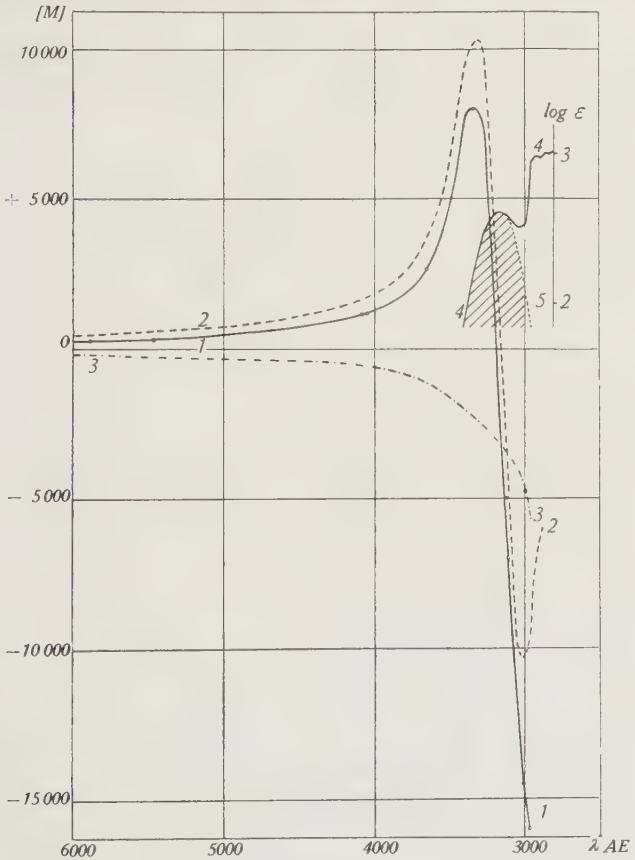


Fig. 2.

Drehungsvermögen von (+)-Benzoin.

Kurve 1 = Drehung gemessen. 2 = Drehungsbeitrag der CO-Bande berechnet. 3 = Gesamtdrehung vermindert um den Drehungsbeitrag der CO-Bande. 4 = Extinktion. 5 = Extinktion der CO-Bande berechnet.

zusammengestellt. $[M] = \frac{M\,\alpha}{d'\,c'}$, wobei M das Molekulargewicht des optisch aktiven Stoffes bedeutet, der Drehwinkel α in Grad, die Schichtdicke d' in dm, die Konzentration c' in gr aktiver Substanz pro 100 cm³ Lösung ausgedrückt werden.

5. *Drehungsverlauf und Analyse.*

In Figur 2 und 3 ist der gemessene Drehungsverlauf eingezeichnet (Kurve 1). Die Drehung verläuft bei beiden Stoffen

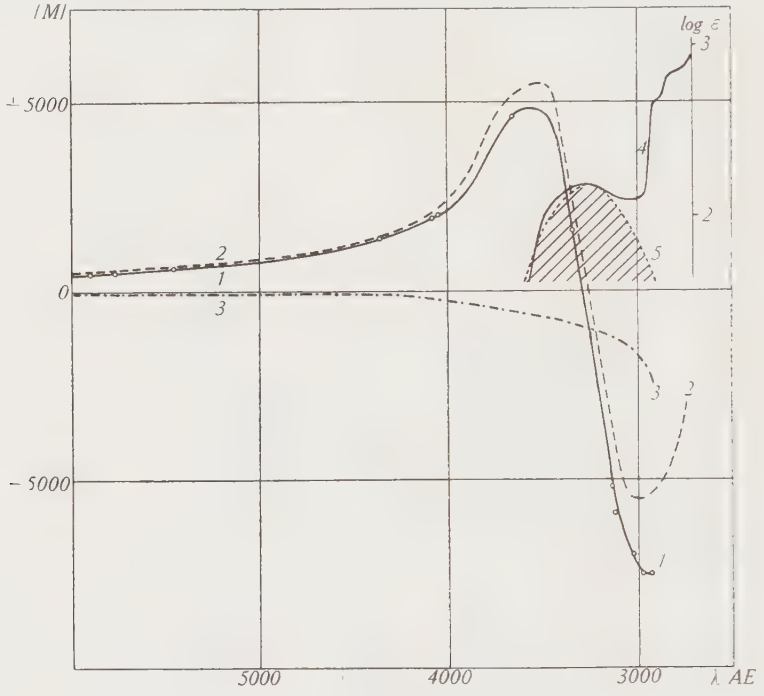


Fig. 3.

Drehungsvermögen von (+) Methyldesoxybenzoin.

Kurve 1 = Drehung gemessen. 2 = Drehungsbeitrag der CO-Bande berechnet. 3 = Gesamtdrehung vermindert um den Drehungsbeitrag der CO-Bande. 4 = Extinktion. 5 = Extinktion der CO-Bande berechnet.

gleichsinnig. Innerhalb der ersten Bande tritt eine Anomalie auf. Bis in die Nähe ihres zweiten Wendepunktes konnte noch gemessen werden.

Von dieser Drehung, die von den Drehungsbeiträgen sämtlicher anisotroper Banden der Molekel herrührt, lässt sich der

Drehungsbeitrag der ersten Bande rechnerisch, nach der Kuhn'schen Theorie, abspalten und daraus der Anisotropiefaktor dieser Bande gewinnen.

Die Absorptionskurve der ersten Bande kann durch eine Fehlerkurve

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}\right)^2}$$

approximiert werden (Kurve 5 in Figur 2 und 3). Für die Konstanten, den maximalen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\max}$ im Schwerpunkt ν_0 der Bande und den Verteilungsparameter Θ wurden die aus der Absorptionsmessung gefundenen Werte eingesetzt:

	$\varepsilon_{\max}$	λ_0	ν_0	Θ
beim Benzoin .	406	3162 ÅE	$9{,}488 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}	$0{,}50 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}
Methyldesoxybenzoin . . .	145	3250	$9{,}231 \cdot 10^{14}$	$0{,}87 \cdot 10^{14}$

Der Verteilungsparameter Θ wurde aus der Halbwertsbreite ν' der Bande, deren eine Seite allerdings von den nächsten Banden überlappt ist, bestimmt, $\Theta = 0{,}6005\ \nu'$.

Der Drehungsbeitrag einer solchen Absorptionsbande mit Fehlerverteilung ist nach W. Kuhn und E. Braun[1]) in und ausserhalb der Absorption gegeben durch:

$$[M]_\nu = \frac{[\Phi]}{0{,}541} \frac{\nu}{\nu_\Phi} \left[e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}} e^{x^2}\, dx - \frac{\Theta}{2(\nu_0 + \nu)} \right]$$

Als einzige Konstante, die in dieser Beziehung frei gewählt werden muss, tritt die Grösse $[\Phi]$ auf, die den Maximalwert angibt, den der Drehungsbeitrag bei $\nu_\Phi \simeq \nu_0 + 0{,}9 \cdot \Theta$ erreicht. $[\Phi]$ wird so gewählt, dass bei der Differenz von Gesamtdrehung und berechnetem Drehungsbeitrag der ersten Bande die Anomalie an der Stelle dieser Bande möglichst verschwindet. Die Differenz stellt den von den übrigen Banden herrührenden Drehungsbeitrag dar. Bei einer Wahl von $[\Phi] = 10300^0$ bei Benzoin und $[\Phi] = 5500^0$ bei Methyldesoxybenzoin ist bei diesem Restbeitrag die Anomalie verschwunden (Kurve 3 in Figur 2 und 3).

Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass die Bande durch einen einheitlichen Elektronensprung zustande kommt, mit einem in der Bande praktisch konstanten Anisotropiefaktor

[1]) W. Kuhn und E. Braun, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 445, 1930.

$g_r \quad g_0 \frac{r}{r_0}$, was nur durch direkte Messung des Zirkulardichroismus festzustellen wäre. Das vollständige Verschwinden der Anomalie im Restbeitrag lässt aber auf richtige Erfassung durch die Analyse schliessen.

Der Verlauf der Drehung ist, bei Benzoin und Methyldesoxybenzoin, wie man aus Figur 2 und 3 ersieht, im Sichtbaren im wesentlichen durch den Drehungsbeitrag der ersten Bande bestimmt, der Rest liefert einen negativen, im Sichtbaren nur sehr kleinen Drehungsbeitrag. Der Beitrag der ersten Bande steigt bei Benzoin gegenüber Methyldesoxybenzoin von niedrigeren Werten im Sichtbaren zu höheren in den Maxima in der Bande steiler an, entsprechend der geringeren Halbwertsbreite und grösserem ε_{max}.

Aus der Grösse $[\Phi]$, in Bogenmass ausgedrückt $[\Phi]'$, ergibt sich der Anisotropiefaktor der Bande

$$g_0 \quad 2{,}85 \cdot \frac{|\Phi|'}{100 \cdot \varepsilon_{max}}$$

und die ihm entsprechende minimale Grösse des Oscillatorenhebelarmes

$$d \geqslant \frac{\lambda}{2\pi} \cdot g \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{f},$$

wobei die Stärke der Bande sich bei Fehlerverteilung aus der Extinktion zu $f = 2{,}54 \cdot 10^{-19} \varepsilon_{max} \Theta$ bestimmt:

Anisotropiefaktor und Stärke der ersten, CO-Bande von

	g	f	$d \geqslant$
Benzoin	0,012	0,0052	0,38 AE
Methyldesoxybenzoin . .	0,019	0,0032	0,48

Der Anisotropiefaktor der stärkeren Bande des Benzoins ist etwas kleiner als in der schwächeren des Methyldesoxybenzoins. Der Unterschied liegt ausserhalb der Fehlergrenze. Das Produkt aus Anisotropiefaktor und Stärke ist bei beiden Stoffen innerhalb der Fehlergrenze gleich. Die Grösse der gefundenen Anisotropiefaktoren entspricht der von W. Kuhn[1]) an verschiedenen Beispielen gefundenen notwendigen, aber nicht hinreichenden Bedingung, dass $f < 10^{-2}$ sein muss, damit $g > 10^{-2}$.

[1]) l. c.

III. Magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan, Pyrrol und Benzol.

1. Einleitung.

Für die diamagnetische Drehung der Polarisationsebene[1]) liefert die klassische Dispersionstheorie[2]) für Atome ausserhalb der Absorptionsstellen ν_i eine Frequenzabhängigkeit der Form

$$\beta = \sum_i \frac{A_i \nu^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}$$

wobei die Grössen A_i, die die Grösse des Drehungsbeitrages der Absorptionsstellen ν_i angeben, als wesentlichen Parameter die Absorptionsstärke f_i enthalten. Zur analogen Frequenzabhängigkeit führt die quantenmechanische Rechnung von L. Rosenfeld[3]), wobei in obiger Formel nur an Stelle der Eigenschwingungszahlen ν_i des Atoms die Übergangsfrequenzen ν_{nm} eingehen, und die A_i sich aus entsprechend anders zu deutenden Grössen zusammensetzen. Bei Molekeln treten nach R. Serber[4]) weitere Glieder hinzu vom Typus der paramagnetischen Frequenzabhängigkeit,

$$+ \sum_n \frac{B(nm)\,\nu^2}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} .$$

Die Messung der magnetischen Drehung in der Nähe von Linien liefert bei Atomen die Konstanten A_i, aus denen sich bei eingeordneten Serienlinien die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Linien ergeben. Bei Molekeln ist die Kenntnis der magnetischen Drehung noch gering, da die Messung des Drehungsverlaufes in der Nähe von Bandenlinien oder innerhalb kontinuierlicher Banden mit experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist[5]).

Erfahrungsgemäss genügt es zur Darstellung des Drehungsverlaufes, auch bei mehratomigen Molekeln, die verschiedenen Absorptionsstufen in zwei Frequenzen ν_a, ν_b, als einer Art von Schwerpunkten der Gesamtabsorption, zusammenzufassen zu einer zweigliedrigen Formel, wobei bei der Entwicklung des zweiten

[1]) Ein zusammenfassender Artikel über Magnetorotation findet sich bei R. Ladenburg: Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, Optik 2te Hälfte 1929.

[2]) S. z. B. M. Born: Optik, S. 353, 508, Verlag Springer 1933.

[3]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **57**, 835, 1930.

[4]) R. Serber, Phys. Rev. **41**, 489, 1932.

[5]) Über einen Versuch in dieser Richtung, Messung in der Nähe einer isolierten Bande, s. A. Cotton und M. Schérer, C. R. **195**, 1342, 1932.

Gliedes im allgemeinen schon beim konstanten Teil abgebrochen werden kann,

$$\beta = \frac{C_a}{(\nu_a^2 - \nu^2)^2} + C_b \,.$$

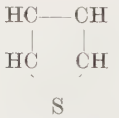
Solange die Drehungsbeiträge einzelner Banden nicht bestimmbar ist, würde auch die Bestimmung von mehr Konstanten nur unsicherer werden.

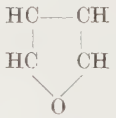
Um Beziehungen zwischen magnetischer Drehung und Konstitution zu finden, werden zweckmässig Messungen an systematischen Reihen von Stoffen ausgeführt und die aus obiger Formel gewonnenen Konstanten verglichen[1]).

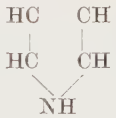
In dieser Richtung wird in der vorliegenden Arbeit an einer Reihe chemisch ähnlicher Stoffe die magnetische Rotationsdispersion gemessen. Die Absorption der ausgesuchten Stoffe reicht bis ins Drehmessungsgebiet, so dass wenigstens bis in unmittelbare Nähe der Absorption gemessen werden kann. Ein Überwiegen des Drehungsbeitrags der ersten Bande ist hier, im Gegensatz zur natürlichen Drehung, infolge der kleinen A_i von schwachen Banden trotz der Nähe der Bande nicht zu erwarten.

2. *Untersuchte Stoffe.*

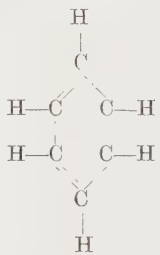
Es wurde die magnetische Rotationsdispersion der folgenden Fünfer-Ringe gemessen

Thiophen 

, Furan 

, Pyrrol 

und ausserdem von Benzol



In dieser Reihe besitzt vor allem das Thiophen dem Benzol gegenüber im chemischen Verhalten eine auffallende Ähnlichkeit[2]),

[1]) S. Evans und Mitarbeiter, Phil. Mag. **15**, 905, 1933.
C. G. Darwin und W. H. Watson, Proc. Roy. Soc. London A **114**, 474, 1927.

[2]) S. z. B. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen 12. Aufl. Bd. III, S. 21, 1932, Leipzig.

für die eine befriedigende Deutung noch aussteht. Einen Anfang quantenmechanischer Behandlung liegt in der Arbeit von *E.* Hückel[1]) vor, der ein wesentliches Charakteristikum dieser Stoffe in den sechs nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen sieht. Eine weitere Diskussion auf Grund von Ramanuntersuchungen ist in den Arbeiten von G. B. Bonino, R. Manzoni und P. Pratesi[2]) im Gange.

Die Absorption in Dampf-, Lösungs- und reinem Zustand ist von S. Menczel[3]) gemessen worden und auch von V. Henri[4]) und H. Ley[5]) diskutiert worden.

3. Messung der magnetischen Drehung.

Die Verdetkonstante von Flüssigkeiten bestimmt sich aus dem gemessenen Drehwinkel β zu

$$\omega_\lambda^t = \frac{\beta_\lambda^t \cdot 60}{H \cdot l_t}$$

der Drehwinkel β in Grad, die Feldstärke H in Gauss, die Schichtdicke l in cm bei der Temperatur t ausgedrückt.

Für Messungen ausserhalb des Absorptionsgebietes reicht das Feld einer eisenfreien Magnetspule, da die Schichtdicken genügend gross gewählt werden können. Die verwendete Spule lieferte bei 10 Amp. im Innern eine Feldstärke von 551 Gauss.

Als Polarisationsrohr benützte ich eine Röhre von Schmidt & Haensch von 5 cm Länge und 6 mm Durchmesser, die 1½ mm dicken Quarzfenster waren mittels Gewindeteilen befestigt. Wegen der geringen Ausbeute an reinen Substanzen konnte kein längeres Rohr verwendet werden, um grössere Drehwinkel zu erhalten, auch kein weiteres zur besseren Ausnützung der Lichtstärke der Apparatur.

Zur Elimination der magnetischen Drehung der Verschlussplatten wurden die Drehwinkel als Differenz aus Aufnahmen mit gefülltem und leerem Rohr gefunden.

Zur Eichung der magnetischen Feldstärke, beziehungsweise des Produktes Feldstärke mal Schichtdicke, wurde die magnetische Drehung des gleichen mit Wasser von 20° C gefüllten Rohres für die Natrium *D*-Linie okular bestimmt. Für die bei allen Auf-

---

[1]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.

[2]) G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei und P. Pratesi, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 21, 1933.

[3]) S. Menczel, ZS. f. phys. Chem. **125**, 161, 1927.

[4]) V. Henri, C. R. 1932, 1037, Journ. de phys. et le Radium **3**, 202, 1922.

[5]) H. Ley, Handbuch d. Physik (Springer) **21**, 136, 1929.

nahmen benutzte Stromstärke ergab sich, da nach J. W. Rodger und W. Watson[1]) $\omega_D^{20^\circ}$ für Wasser 0,01309 beträgt,

$$lH = \frac{0{,}601 \cdot 60}{0{,}01309} = 2755 \text{ cm Gauss}$$

bei einer Schichtdicke von 5,00 cm für die Feldstärke 551 Gauss. Zur Kontrolle wurde ausserdem eine Dispersionsaufnahme von Wasser gemacht, die den selben Wert ergab.

Für die Genauigkeit der Bestimmung der magnetischen Drehung sind, neben der Genauigkeit des Auswerteverfahrens in der Bestimmung der Auslöschungsminima, die folgenden Grössen wesentlich:

Konstanz des Magnetfeldes: Der Strom von 10 Amp., einer Akkumulatorenbatterie von 120 Volt entnommen, wurde mit einem feinregulierbaren Widerstand eingestellt und dauernd kontrolliert. Er konnte über die Expositionszeit, die für die verschiedenen Aufnahmen zwischen 2 h 30 Minuten und 4 h 30 Minuten variierte, auf ½% genau konstant gehalten werden. Die Quarzquecksilberlampe brannte mit einem konstanten Betriebsstrom von 3,1 Amp. Über kleine Schwankungen wird gemittelt, da der Analysator bei obigen Expositionszeiten 40 bis 70 Schwenkungen ausführt. Der Schwenkungswinkel war bei allen Aufnahmen auf 14° eingestellt, die Schwenkungsgeschwindigkeit 3½ Grad/Minute.

Konstanz der Temperatur: Die Temperatur der Substanz wurde durch einen Kühlmantel im Innern der Spule, durch den dauernd Wasser floss, auf 20° C gehalten. Die Temperatur des Kühlwassers wurde durch eine elektrische Heizspirale reguliert und war auf $^2/_{10}{}^0$ C konstant gehalten.

Homogenität der Substanzen: Die Optik der Apparatur ist äusserst empfindlich gegen Inhomogenitäten der Substanzen und Verschlussplatten, die depolarisieren und falsches Licht geben. Die untersuchten Flüssigkeiten bilden leicht Schlieren und Schichten. Auch bei langem Stehenlassen war kein vollkommener Ausgleich zu erreichen. Die Auslöschungsminima sind daher etwas unschärfer und können bei Überexposition nicht mehr ausgewertet werden, während bei schärferen Minima die Expositionszeit für die Auswertung weniger ins Gewicht fällt. Trotzdem betrugen die Abweichungen der aus zwei oder drei unabhängigen Bestimmungen gewonnenen Werte im Maximum nur 0,03°. Dem entspricht in den Verdetkonstanten ein maximaler Fehler von 6 Einheiten in der letzten angegebenen Dezimale.

[1]) J. W. Rodger und W. Watson, ZS. f. phys. Chem. **19**, 323, 1896.

4. *Messresultate.*

a) Thiophen.

Das käufliche Präparat Thiophen (Kahlbaum) war nur bis 3500 ÅE lichtdurchlässig, während die Absorption von reinem Thiophen erst bei 2900 ÅE beginnt[1]). Ich reinigte es nach Angaben von O. Dimroth[2]) über ein Quecksilbersalz. 300 g Quecksilberoxyd wurden in 300 gr Eisessig gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und 20 gr Thiophen zugegeben, dann im Rückflusskühler 30 Minuten gekocht. Es bildete sich ein weisses Quecksilbersalz. Dieser Niederschlag wurde in 1500 cm³ Wasser mit konzentrierter Salzsäure aufgespalten. Das Thiophen wurde daraus durch Destillation gewonnen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Mit dem so gereinigten Thiophen konnte die Drehung bis zu 2968 gemessen werden.

Tabelle 5.

Magnetische Rotationsdispersion von Thiophen.

Temperatur 20° Celsius.

Schichtdicke 5 cm, Feldstärke 551 Gauss.

Exp. Zeit $\lambda_{ÅE}$	3 h 30′ β_1	3 h 45′ β_2	4 h 30′ β_3	β_m Mittelwert	$\omega_\lambda^{20°}$
	Drehwinkel in Grad				
5893	—	—	—	1,38[3])	0,0280
4359	2,54	2,57	—	2,56	0,0558
4078	3,05	3,04	—	3,05	0,0664
4047	—	3,08	3,08	3,08	0,0671
3663	3,98	3,95	—	3,97	0,0865
3652	4,04	—	4,05	4,05	0,0882
3342	—	5,15	5,14	5,15	0,1122
3132	—	6,13	6,12	6,13	0,1335
3126	—	—	6,15	6,15	0,1342
3023	—	—	6,76	6,76	0,1472
2968	—	—	6,93	6,93	0,1510

b) Furan.

Furan, aus Brenzschleimsäure hergestellt, erhielt ich von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Furan wird mit der Zeit infolge von Polymerisation leicht gelblich. Es wurde daher vor jeder

[1]) S. Menczel, l. c.

[2]) O. Dimroth, Chem. Ber. **32**, 759, 1899.

[3]) Die Drehwinkel für die *D*-Linie wurden okular gemessen.

Aufnahme frisch destilliert zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Die Absorption beginnt bei etwa 3000 ÅE, die Drehung konnte bis 2967 ÅE gemessen werden.

Tabelle 6.

Magnetische Rotationsdispersion von Furan.

Temperatur 20° Celsius.

Schichtdicke 5 cm, Feldstärke 551 Gauss.

Exp. Zeit $\lambda_{ÅE}$	3 h 00′ β_1	3 h 30′ β_2	4 h 00′ β_3	β_m Mittelwert	$(\gamma)_\lambda^{20°}$
	Drehwinkel in Grad				
5893	—	—	—	0,82	0,0178
4359	—	—	1,73	1,73	0,0377
4078	1,97	—	1,96	1,97	0,0429
4047	—	2,00	2,00	2,00	0,0436
3907	—	—	2,18	2,18	0,0475
3663	2,62	—	—	2,62	0,0571
3652	2,66	—	2,63	2,65	0,0577
3342	3,30	3,29	3,32	3,31	0,0521
3132		4,00	4,01	4,01	0,0873
3126	—	4,03	4,04	4,04	0,0880
3023	—	4,49	4,49	4,49	0,0978
2968	—	—	4,85	4,85	0,1056

c) Pyrrol.

Präparat Kahlbaum. Pyrrol polymerisiert an der Luft rasch zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Es wurde kurz vor jeder Aufnahme im Vakuum zu einer farblosen Flüssigkeit destilliert, die rasch in die Polarisationsröhre gegossen wurde. Die Absorption beginnt bei etwa 3300 ÅE, die Drehung konnte bis 3342 ÅE gemessen werden.

d) Benzol.

Die magnetische Rotationsdispersion ist im Sichtbaren von W. Pfleiderer[1]), ferner von R. A. Castlemann und E. O. Hulburt[2]) gemessen worden. O. Schönrock[3]) hat die Werte in Verdetkonstanten umgerechnet. Im Ultraviolett hat S. S. Richardson[4]) bis 3100 ÅE gemessen. Ich habe den Dispersions-

[1]) W. Pfleiderer, ZS. f. Phys. **39**, 663, 1926.

[2]) R. A. Castlemann und E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **54**, 45, 1921.

[3]) O. Schönrock, Phys. Chem. Tab. Landolt-Börnstein, 2ter Erg.-Bd. S. 883. Berlin 1931.

[4]) S. S. Richardson, Phil. Mag. **31**, 232, 1916.

Tabelle 7.

Magnetische Rotationsdispersion von Pyrrol.
Temperatur 20° Celsius.
Schichtdicke 5 cm, Feldstärke 551 Gauss.

Exp. Zeit $\lambda_{ÅE}$	3 h 15′ β_1	3 h 30′ β_2	3 h 50′ β_3	β_m Mittelwert	$\omega_\lambda^{20°}$
	Drehwinkel in Grad				
5893	—	—	—	1,12	0,0244
4359	2,25	2,22	2,24	2,24	0,0488
4078	—	—	2,68	2,68	0,0584
4047	2,70	2,71	2,70	2,70	0,0588
3907	—	—	2,98	2,98	0,0649
3663	—	3,52	3,53	3,53	0,0769
3652	—	3,60	3,58	3,59	0,0782
3342	—	—	4,61	4,61	0,1004

Tabelle 8.

Magnetische Rotationsdispersion von Benzol.
Temperatur 20° Celsius.
Schichtdicke 5 cm, Feldstärke 551 Gauss.

Exp. Zeit $\lambda_{ÅE}$	2 h 30′ β_1	2 h 45′ β_2	3 h 30′ β_3	β_m Mittelwert	$\omega_\lambda^{20°}$
	Drehwinkel in Grad				
5893	—	—	—	1,37	0,0298
4359	2,70	2,70	2,70	2,70	0,0588
4078	3,27	—	—	3,27	0,0712
3663	—	—	4,34	4,34	0,0946
3652	4,43	4,40	—	4,42	0,0963
3342	5,91	5,89	—	5,90	0,1285
3132	7,40	7,40	—	7,40	0,1612
3023	—	8,44	8,41	8,43	0,1836
2968	9,06	9,03	9,05	9,04	0,1969
2894	—	—	10,07	10,07	0,2193

verlauf noch einmal aufgenommen und bis 2894 ÅE ergänzt. Die Absorption setzt ungefähr bei 2800 ÅE ein. Das Benzol (Präparat Kahlbaum) wurde durch mehrmaliges Ausfrieren gereinigt.

Die gemessenen Werte schliessen sich den Werten von Pfleiderer gut an und stimmen im Dispersionsverlauf mit den in Verdetkonstanten umgerechneten Werten von Richardson überein.

In Figur 4 ist der Dispersionsverlauf der Verdetkonstanten eingezeichnet. Zur Diskussion empfiehlt sich eine formelmässige Darstellung des Dispersionsverlaufes. Es zeigt sich aber, dass es dazu nicht genügt, für den in den Grössen C_i enthaltenen Brechungs-

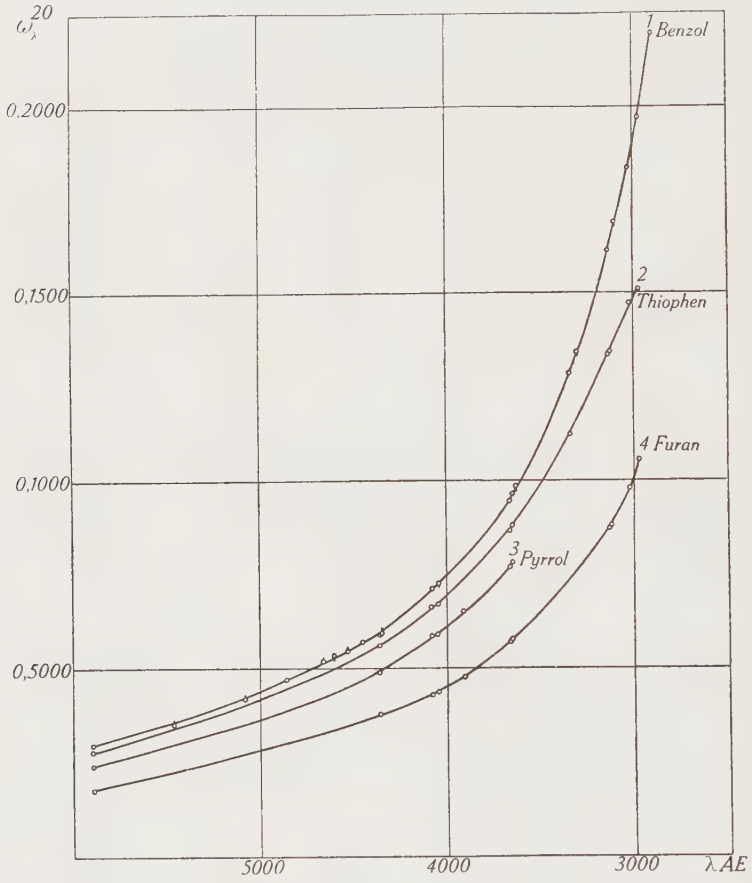


Fig. 4.

Magnetische Rotationsdispersion von

1 = Benzol. 2 = Thiophen. 3 = Pyrrol 4 = Furan.

∘ Tabellen 5—8. ⁞ Pfleiderer. ⁞ Richardson.

index einen mittleren Wert zu setzen, sondern dass dessen Frequenzabhängigkeit mit berücksichtigt werden muss. Die Bestimmung der gewöhnlichen Dispersion für Thiophen, Furan und Pyrrol im Ultraviolett, für welche Stoffe noch keine Messungen vorliegen, ist im Gange.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wird die Absorption von Benzoin, Methyldesoxybenzoin und Desylchlorid gemessen und das Drehungsvermögen der beiden ersteren Stoffe bestimmt. Der Drehungsverlauf kann bis durch die erste Absorptionsbande, die der CO-Gruppe zuzuordnen ist, verfolgt werden. Innerhalb der Bande tritt eine Drehungsanomalie auf. Die Kuhn'sche Theorie lässt sich auf diesen Fall anwenden, sie erlaubt, den Drehungsbeitrag der CO-Bande rechnerisch von der Gesamtdrehung abzuspalten und den Anisotropiefaktor der Bande zu gewinnen.

Der Vergleich von Absorption und Drehung zeigt, dass bei den drei Stoffen sich der ausgeprägt polare Charakter der OH-Gruppe in Benzoin gegenüber der CH_3- und Cl-Gruppe in Methyldesoxybenzoin und Desylchlorid in der Absorption auswirkt, und zwar hauptsächlich in der Verstärkung der schwachen, und daher empfindlichen CO-Bande und Verringerung ihrer Halbwertsbreite. Die Anisotropie dieser Bande, deren Drehungsbeitrag das Drehungsvermögen im Sichtbaren im wesentlichen bestimmt, ist in der stärkeren Bande des Benzoins etwas geringer.

2. Es wird die magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan, Pyrrol und Benzol im Ultraviolett bis an die Absorptionsgrenze dieser Stoffe gemessen.

Die vorliegende Arbeit entstand im physikalischen Institut der Universität Basel. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für das stete Interesse an ihrem Fortgang meinen besten Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer danke ich herzlich für anregende Diskussionen und die Herstellung der Substanzen.

Basel, Physikalische Anstalt.

Curriculum vitae.

Ich, Peter Preiswerk, wurde am 16. Januar 1907 als Sohn des Wilhelm Preiswerk, Kaufmann, und seiner Gattin Julia geb. Imhoff, in Basel geboren, wo meine Eltern heute noch leben.

Von 1914 bis 1926 besuchte ich die Basler Schulen. Im März 1926 bestand ich am oberen Gymnasium das Maturitätsexamen. Hierauf begann ich mich, im väterlichen Geschäft und in einer Exportfirma in Hamburg, für den kaufmännischen Beruf auszubilden. Ich entschloss mich dann aber zum Physikstudium.

Vom S. S. 1928 bis S. S. 1929 studierte ich in Basel, W. S. 1929/30 und S. S. 1930 an der Universität in Berlin, vom W. S. 1930/31 bis W. S. 1933 wiederum in Basel.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten:

In Basel: P. Buchner, R. Flatt, P. Häberlin, A. Hagenbach, F. Fichter, W. Matthies, A. Ostrowski, M. Reinhard, O. Spiess, H. Veillon, M. Wehrli, H. Zickendraht,

in Berlin: Beck, L. Bieberbach, M. Bodenstein, W. Bothe, J. Eggert, E. Gehrcke, A. Hammerstein, F. Henning, G. Hettner, W. Kohlhörster, R. von Mises, F. Paschen, M. Planck, H. Pollaczek, P. Pringsheim, E. Schrödinger, F. Simon.

Vom Oktober 1931 bis Oktober 1932 war ich Assistent an der Physikalischen Anstalt in Basel.

Meine Teilexamina bestand ich in Mineralogie im März 1931, in Mathematik im November 1931 und in Theoretischer Physik im Dezember 1932.

Die vorliegende Arbeit entstand unter Leitung von Herrn Prof. A. Hagenbach.

Meinen Lehrern, insbesondere den Herren Professoren A. Hagenbach, H. Erlenmeyer und M. Wehrli danke ich für ihre Anregungen und Ratschläge, die mir während meines Studiums zuteil wurden.